

14.10.03

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

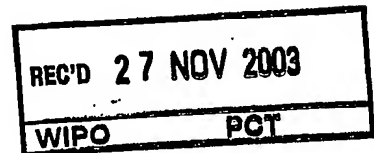
別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 2 年 9 月 2 0 日
Date of Application:

出 願 番 号 特 願 2 0 0 2 - 2 7 5 6 0 4
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 2 - 2 7 5 6 0 4]

出 願 人 株式会社トクヤマ
Applicant(s):

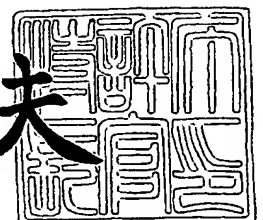


PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2003年11月13日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 TTP0209201

【提出日】 平成14年 9月20日

【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿

【発明者】

【住所又は居所】 山口県徳山市御影町 1-1 株式会社トクヤマ内

【氏名】 金近 幸博

【発明者】

【住所又は居所】 山口県宇部市東小羽山町 2丁目 8-2

【氏名】 三木 俊克

【発明者】

【住所又は居所】 山口県吉敷郡小郡町高砂町 2-15-1204

【氏名】 甲斐 綾子

【特許出願人】

【識別番号】 000003182

【氏名又は名称】 株式会社トクヤマ

【代表者】 中原 茂明

【連絡先】 東京都渋谷区渋谷 3丁目 3番 1号 株式会社トクヤマ
知的財産部 電話 03-3499-8946

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 003584

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 窒化アルミニウム焼結体

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 結晶粒径が $0.1 \sim 6 \mu\text{m}$ 、切断面における直径 $1 \mu\text{m}$ 以上の大きさのポア密度が $0.05 \text{ 個}/\text{mm}^2$ 以下、且つ、ポア面積比率が 1×10^{-7} 以下であることを特徴とする窒化アルミニウム焼結体。

【請求項 2】 結晶粒の粒度分布の累積値 90% 粒子径と累積値 10% 粒子径の差が $1.5 \mu\text{m}$ 以下である請求項 1 記載の窒化アルミニウム焼結体。

【請求項 3】 窒化アルミニウム粉末を、到達温度が 1500°C を超え、 1800°C 以下の温度となるように、加圧しながらパルス通電を行い、該窒化アルミニウム粉末を焼結することを特徴とする窒化アルミニウム焼結体の製造方法。

【請求項 4】 窒化アルミニウム粉末を $0.3 \text{ tf}/\text{cm}^2$ 以上、 $0.6 \text{ tf}/\text{cm}^2$ 未満の圧力で加圧する請求項 3 記載の窒化アルミニウム焼結体の製造方法。

【請求項 5】 到達温度への昇温速度が $30 \sim 150^\circ\text{C}/\text{分}$ である請求項 3 または 4 記載の窒化アルミニウム焼結体の製造方法。

【請求項 6】 窒化アルミニウム粉末の平均粒子径が $0.05 \sim 5 \mu\text{m}$ である請求項 3 ～ 5 のいずれかに記載の窒化アルミニウム焼結体の製造方法。

【請求項 7】 焼結を真空もしくは窒素、アルゴンなどの不活性ガス雰囲気下に行う請求項 3 ～ 6 のいずれかに記載の窒化アルミニウム焼結体の製造方法。

【請求項 8】 窒化アルミニウム粉末を加圧しながらパルス通電を行うことにより焼結して焼結体を得る焼結工程、及び、上記焼結工程で得られた焼結体を $1550 \sim 1800^\circ\text{C}$ の温度で熱処理する熱処理工程を含むことを特徴とする窒化アルミニウム焼結体の製造方法。

【請求項 9】 熱処理を $1 \sim 15$ 時間行う請求項 8 記載の窒化アルミニウム焼結体の製造方法。

【請求項 10】 窒化アルミニウム粉末 100 重量部に対して、 $0.1 \sim 10$ 重量部の焼結助剤を配合して焼結を行う請求項 3 ～ 9 のいずれかに記載の窒化アルミニウム焼結体の製造方法。

【発明の詳細な説明】**【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、新規な窒化アルミニウム焼結体及びその製造方法に関する。詳しくは、比較的小さい結晶粒径でありながら、ポアが著しく少なく、特に、鏡面加工基板に適し、且つ、高強度の窒化アルミニウム焼結体及びその好適な製造方法を提供するものである。

【0002】**【従来の技術】**

窒化アルミニウム焼結体は、優れた熱伝導性を有すると共に、絶縁性を有し、しかも、毒性が無いことより、放熱機能を有する各種基板材料として実用化されている。

【0003】

従来、上記窒化アルミニウム焼結体の製造方法として、窒化アルミニウム粉末に焼結助剤を添加して1700℃以上の高温で焼結せしめる方法（以下、抵抗加熱焼結法という）が工業的に実施されている。

【0004】

上記の抵抗加熱焼結法は、焼結を長時間かけて行う方法であり、その間、焼結体を構成する窒化アルミニウムの結晶粒が成長するため、かかる方法によって得られた焼結体は、比較的大きな結晶粒径を有する。また、原料の窒化アルミニウム粉末に同伴される気体が、結晶粒の成長と共に成長し、比較的大きいポア（孔）を形成するという現象がみられる。

【0005】

そのため、上記抵抗加熱焼結法によって得られた焼結体の表面を鏡面加工し、基板として使用しようとした場合、上記結晶粒径が大きいことや、ポアの存在により、高精細のパターンの形成を要求される用途への使用が懸念される。また、上記焼結体においては、上記結晶粒径およびポアが要因であると推定されるが、強度においても改良の余地があった。

【0006】

一方、セラミックス焼結体の製造方法において、得られる焼結体の結晶粒径を小さくする手法として、焼結助剤を添加した窒化アルミニウム粉末を、プラズマ中に曝す方法が記載されている（特許文献1 参照）。

【0007】

上記方法によって得られる焼結体は、結晶粒径の小さい焼結体を得ることが可能であると思われるが、窒化アルミニウム粉末に対して適用した例はなく、しかも、ポアが低減された窒化アルミニウム焼結体得られることは特許文献1 には記載されていない。また、上記方法は、プラズマを発生させ、且つ維持する大掛かりな設備を必要とすることが工業的实施において懸念されるところである。

【0008】

一方、近年では、セラミック粉末を加圧しながらパルス通電を行う、いわゆる「放電プラズマ」を利用したセラミックス焼結体の製造方法が提案されている。具体的には、セラミック粉体を成形ダイに充填して加圧状態で電極間に配置し、パルス電流を通電することにより成形ダイを加熱すると共にセラミック粉体間で発生すると推定されるプラズマの作用によって成形体内でセラミック粉体の焼結を行う方法が挙げられる（特許文献2 参照）。

【0009】

上記放電プラズマを利用した焼結方法は、設備的にも簡易であり、また、昇温を成形ダイの加熱によって行うことができるために温度の制御が容易であり、将来の焼結技術として注目されている。

【0010】

そして、上記放電プラズマを利用した方法によれば、セラミック粉末は短時間で焼結温度に昇温され、焼結時の粒成長が抑制され、従来の抵抗加熱焼結法に比べて大きな機械的強度を有する焼結体を得ることが期待される。

【0011】

しかしながら、上記放電プラズマを窒化アルミニウム粉体の焼結に対して適用した場合、前記抵抗加熱焼結法より大きさは小さいが、多くのポアが発生し易いことが判明した。上記ポアは、前記特許文献2 に示される静水圧加圧の如き前処理により粉体を圧密化しても解消することはできないものであり、前記窒化アル

ミニウム焼結体の鏡面加工において、高い平滑性を有する鏡面の実現に対して大きな障害となるものである。

【0012】

【特許文献1】 特開平2-172869号公報

【特許文献2】 特開2000-128648号公報

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的は、結晶粒径が小さく、且つ内部にポアが著しく低減され、また、高強度・高熱伝導性を有する窒化アルミニウム焼結体を提供することにある。

【0013】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記目的を達成すべく鋭意研究を重ねた結果、窒化アルミニウム粉体を放電プラズマ処理する際の到達温度を結晶の粒成長が起こらない程度の高温に設定することにより、放電プラズマ焼結時における粉体内部の気泡の除去率が向上し、ポア密度が著しく低減された窒化アルミニウム焼結体が見出され、本発明を完成するに至った。

【0014】

即ち、本発明は、結晶粒径が $0.1 \sim 6 \mu\text{m}$ 、切断面における直径 $1 \mu\text{m}$ 以上の大きさのポア密度が $0.05 \text{ 個}/\text{mm}^2$ 以下、且つ、ポア面積比率が 1×10^{-7} 以下であることを特徴とする窒化アルミニウム焼結体である。

【0015】

【発明の実施の形態】

本発明の窒化アルミニウム焼結体の特徴は、結晶粒径が小さく、しかも、 $1 \mu\text{m}$ 以上のポアが極めて少ない点にある。そのため、本発明の窒化アルミニウム焼結体は、その表面を鏡面加工した場合、従来の窒化アルミニウム焼結体では見られない、優れた平滑性を有する「超」鏡面を実現することが可能である。

【0016】

即ち、本発明の窒化アルミニウム焼結体は、結晶粒径が $0.1 \sim 6 \mu\text{m}$ 、切断面における直径 $1 \mu\text{m}$ 以上の大きさのポア密度が $0.05 \text{ 個}/\text{mm}^2$ 以下、且つ

、ポア面積比率が 1×10^{-7} 以下である。

【0017】

尚、本発明において、結晶粒径、切断面における直径 $1 \mu\text{m}$ 以上の大きさのポア密度およびポア面積比率はそれぞれ下記の値を示すものである。

【0018】

(1) 結晶粒径 (μm)

窒化アルミニウム焼結体の鏡面加工面に見られる結晶粒の円相当径の平均値である。

【0019】

(2) ポア密度 (個/ mm^2)

窒化アルミニウム焼結体の鏡面加工面における単位当たりのポア (孔) の個数を示す値である。

【0020】

(3) ポア面積比率 (—)

一定の面積の視野に存在するポアの直径から算出されたポアの総面積を、観察した全視野面積により除した値である。

【0021】

上記本発明の窒化アルミニウム焼結体において、結晶粒径が $0.1 \mu\text{m}$ 未満のものを得ようとする、原料となる窒化アルミニウム粉末の段階での酸化が著しく、その結果、得られる窒化アルミニウム焼結体の熱伝導率が低下する。また、結晶粒径が $6 \mu\text{m}$ を超えた窒化アルミニウム焼結体は強度が低下する。

【0022】

また、本発明の窒化アルミニウム焼結体において、切断面における直径 $1 \mu\text{m}$ 以上の大きさのポア密度が 0.05 個/ mm^2 を超えた場合、ポアの存在により、鏡面加工時の平滑性の低下、更には焼結体の強度低下を招く。

【0023】

更に、本発明の窒化アルミニウム焼結体において、ポア面積比率が 1×10^{-7} を超えた場合は、たとえポア密度が小さくとも、ポアの存在による、鏡面加工時の平滑性の低下、更には焼結体の強度低下を招く。

【0024】

従来、抵抗加熱焼結法によって得られる窒化アルミニウム焼結体は、小さい粒子径の窒化アルミニウム粉末を使用したとしても、粒成長が激しく、結晶粒径は一般に、通常 $6\mu\text{m}$ 超、場合によっては、 $10\mu\text{m}$ にも達する。また、ポア密度については少ないものも存在するが、結晶粒の成長と共にポア径が大きくなり、窒化アルミニウム焼結体切断面のポア面積比率は、一般に、 5×10^{-7} 超となる。

【0025】

また、前記プラズマ焼結によって窒化アルミニウム焼結体を製造した例は見当たらないが、後記製造方法における温度制御なしに焼結を行った場合は、ポアが低減されず、後述する比較例からも理解されるように、ポア密度、ポア面積比率共に、本発明の範囲を満足しない。

【0026】

また、本発明の窒化アルミニウム焼結体は、結晶粒径が従来の抵抗加熱焼結法に対して小さいことに起因して、強度においても高い値を示す。一般に、曲げ強度が 500MPa 以上を発揮することができる。

【0027】

また、本発明の窒化アルミニウム焼結体は、熱伝導率に関して、焼結助剤を添加しない窒化アルミニウム焼結体で $50 \sim 80\text{W/mK}$ 、焼結助剤を添加した窒化アルミニウム焼結体で 100W/mK 以上を発揮する。

【0028】

また、後記する窒化アルミニウム焼結体の熱処理工程を経て得られる窒化アルミニウム焼結体は、熱処理の程度に応じて結晶粒の粒成長が進行し、上記熱伝導率が上昇する傾向がある。しかし、熱処理後の窒化アルミニウム焼結体の前記ポア密度およびポア面積比率については殆ど変化が無く、鏡面加工面において優れた平滑性を発現することが可能である。

【0029】

本発明において、結晶粒の粒度分布の累積値 90% 粒子径と累積値 10% 粒子径の差が $1.5\mu\text{m}$ 以下である窒化アルミニウム焼結体が、優れた平滑性を有す

る鏡面を付与するために特に好ましい。後記のプラズマ放電による方法は、焼結時の粒成長が起こり難いため、使用する窒化アルミニウム粉末の粒度分布をそのまま反映することができる。従って、使用する窒化アルミニウム粉末の粒度分布を上記結晶粒の粒度分布となるように調整することにより、結晶粒の粒度分布を容易に上記範囲に調整することができる。

【0030】

また、本発明の窒化アルミニウム焼結体は、窒化アルミニウム単独よりなるものの他、公知の焼結助剤を含有するものも含まれる。上記焼結助剤としては、酸化イットリウムが最も一般的であるが、その他、公知の焼結助剤も使用することができる。例えば、 Ca_2O_3 、 CaO 、 SrO などのアルカリ土類系化合物や、 CeO_2 、 Ho_2O_3 、 Yb_2O_3 、 Gd_2O_3 、 Nb_2O_3 、 Sm_2O_3 、 Dy_2O_3 、などの希土類系化合物を単独、或いは組み合わせて使用することができる。

【0031】

更に、本発明の窒化アルミニウム焼結体は、後記の放電プラズマ焼結法によって製造することにより、窒化アルミニウム粉末表面の酸化層が蒸発離散し易く、酸素濃度が低減した焼結体を得ることができる。

【0032】

上記優れた特性を有する窒化アルミニウム焼結体の製造方法は特に制限されるものではないが、代表的な方法を例示すれば、以下の方法が挙げられる。

【0033】

即ち、本発明によれば、窒化アルミニウム粉末を、到達温度が 1500°C を超え、 1800°C 以下の温度となるように、加圧しながらパルス通電を行い、該窒化アルミニウム粉末を焼結することを特徴とする窒化アルミニウム焼結体の製造方法が提供される。

【0034】

本発明の製造方法において、使用する窒化アルミニウム粉末は、前記本発明の窒化アルミニウム焼結体の結晶粒径より若干小さい平均粒子径を有するものが好適である。具体的には、平均粒子径が $0.05 \sim 5 \mu\text{m}$ のものが好適であり、特

に、 $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$ のものが好適である。即ち、平均粒径が $0.05 \mu\text{m}$ より小さい場合、粒子表面の酸化層の割合が増え、また、逆に $5 \mu\text{m}$ より大きい場合、結晶粒径が巨大化し、強度の発現が困難になると共に、ポア密度の低い焼結体が得られ難くなり、目的とする優れた平滑性を有する鏡面を与える窒化アルミニウム焼結体を得ることが困難となる。

【0035】

また、上記窒化アルミニウム粉末は、純度97重量%以上、望ましくは99重量%以上の高純度のものが好ましい。

【0036】

上記窒化アルミニウム粉末は、市販されており容易に入手できるものである。

【0037】

本発明の製造方法は、上記窒化アルミニウム粉末を加圧しながらパルス通電を行い、該窒化アルミニウム粉末を焼結する、いわゆる放電プラズマ焼結法によって行われる。

【0038】

即ち、上記放電プラズマ焼結法は、粉体材料の粒子間隙に直接パルス状の電気エネルギーを投入するパルス通電を行い、火花放電により瞬時に発生する高温プラズマの高エネルギーを熱拡散・電解拡散等へ効果的に応用することで、熱平衡状態に達する前に粒子間にまず局所的なネック接合を効率良く形成し、それを安定な結合に成長させ、短時間で焼結あるいは焼結接合を可能とする技術である。このような放電プラズマ焼結法によれば、通常、粉体表面の融点を下げるために用いられる焼結助剤の有無に関わらず、低温～高温において結晶粒子に過大な成長を生じさせることなく高密度で、ポアの無い高密度の焼結体を短時間でかつ高品位に得ることができる。

【0039】

本発明の製造方法において、窒化アルミニウム粉末は、加圧しながらパルス通電を行うために、導電性カーボン製の成形ダイと、成形ダイに嵌入される1対の導電性カーボン製の成形パンチを配設し、該成形ダイ内に充填される。そして、充填した窒化アルミニウム粉末を上記成形パンチで上下方向から加圧しつつ、成

形パンチを介して直流のパルス電流の通電を開始する。

【0040】

上記パルス電流の電流密度は、一般に $150 \sim 500 \text{ A/cm}^2$ であり、また、パルスの周期は、 $30 \text{ Hz} \sim 300 \text{ kHz}$ 程度が採用される。また、パルス比（非通電時間 OFF：通電時間 ON）が $1:1 \sim 1:12$ 程度、電圧が $1 \sim 10 \text{ V}$ の条件が一般的である。

【0041】

また、上記パルス通電は真空、または不活性ガス雰囲気下で行うことが好ましい。また、パルス電流の印加と共に、成形ダイを加熱するための電流を別途供給して補助加熱を行うことも可能である。

【0042】

本発明の窒化アルミニウム焼結体の製造方法において、上記窒化アルミニウム粉体を加圧する圧力は、 $0.3 \sim 0.6 \text{ tf/cm}^2$ 、特に、 $0.35 \sim 0.45 \text{ tf/cm}^2$ であることが好ましい。かかる加圧圧力が 0.3 tf/cm^2 未満である場合、緻密化が起こり難くなり焼結密度が上がらなくなり、同時に、ポア密度やポア面積比率の上昇を招く傾向がある。一方、加圧圧力を 0.6 tf/cm^2 を超えた場合、焼結はし易くなるが、緻密化の効果は頭打ちとなるばかりでなく、成形ダイや成形パンチなどの焼成治具の破壊する確率が高くなる。

【0043】

本発明の窒化アルミニウム焼結体の製造方法において、到達温度が 1500°C を超え、 1800°C 以下の温度となるように、上記放電プラズマ焼結法を実施することが極めて重要である。即ち、上記到達温度が 1500°C 以下の場合、焼結過程において内在する気体の除去作用が充分働かず、また、到達温度が 1800°C を超えた場合は、焼結体中の結晶粒の成長が著しく、これによる鏡面の平滑性の低下や、強度低下を招く。

【0044】

尚、上記到達温度は、放電プラズマを実施する中での最高温度を指すものである。そして、かかる到達温度において、焼結が完了するまで該温度を維持するようにパルス通電或いは前記補助加熱を継続することにより、前記ポア密度、ポア

面積比率の少ない窒化アルミニウム焼結体を安定して得ることができる。上記到達温度を維持する時間は、一概に限定されないが、通常、1～30分、好ましくは、1～5分である。

【0045】

また、かかる到達温度の調整は、パルス通電の強さ、間隔、更には、補助加熱電源の強さなどを調整することによって行うことができる。

【0046】

また、上記到達温度への昇温速度は30～150℃/分、好ましくは50～80℃/分が適当である。かかる昇温速度が遅いと温度プロファイルが長くなってしまう。昇温速度が速すぎると十分緻密化した焼結体を得ることができない。

【0047】

上記製造方法において、窒化アルミニウム粉末を成形ダイに充填する際、得られる焼結体とダイとの焼結を防止するため、窒化アルミニウム粉末が装置と接触する界面にカーボンシートを介在させることは好ましい態様である。

【0048】

本発明の製造方法によって得られる窒化アルミニウム焼結体は、鏡面加工して得られる面が極めて平滑であり、また、優れた強度を有するものであるが、結晶粒径が小さいことに起因して、熱伝導率が若干低下する傾向にある。

【0049】

かかる問題を解決するため、上記得られた窒化アルミニウム焼結体を、特定の温度で熱処理することが、前記窒化アルミニウム焼結体の特徴を著しく低下させることなく、熱伝導率を飛躍的に改良することができ好ましい。

【0050】

即ち、本発明によれば、窒化アルミニウム粉末を加圧しながらパルス通電を行うことにより焼結して焼結体を得る焼結工程、及び、上記焼結工程で得られた焼結体を1550～1800℃の温度で熱処理する熱処理工程を含むことを特徴とする窒化アルミニウム焼結体の製造方法が提供される。

【0051】

窒化アルミニウム粉末を放電プラズマ焼結して得られた焼結体を熱処理する際

の熱処理温度が1550℃未満である場合、十分な高熱伝導化の効果が得られず、また、1800℃を越えた場合、結晶粒子の粒成長が起こり焼結体の曲げ強度が低下する。

【0052】

熱処理による効果をより顕著に発揮させるには、前記窒化アルミニウム粉末に前記焼結助剤を配合することが好ましい。また、その量は、窒化アルミニウム粉末100重量部に対し、0.1～10重量部が好ましい。

【0053】

上記熱処理を行う際の保持時間は、1～15時間が好ましい。1時間未満では、十分な高熱伝導化の効果が得られず、15時間を越えると結晶粒子の粒成長が起こり、強度が低下する傾向がある。

【0054】

上記熱処理の条件は、熱処理後の窒化アルミニウム焼結体の結晶粒径が7 μm 、特に6 μm を超えないように調整することが、窒化アルミニウム焼結体を鏡面加工した際の鏡面において優れた平滑性を維持するために好ましい。

【0055】

図1は、本発明の方法を実施するために好適に使用される装置の、基本的構造の概略図を示す。

【0056】

図1に示すように、上記装置は、導電性カーボン製の成形ダイ1と、成形ダイに嵌入される1対の導電性カーボン製の成形パンチ2を配設し、成形ダイ内に窒化アルミニウム粉末3を充填し、充填した粉末を成形パンチで上下方向から加圧しつつ、成形パンチを介して直流のパルス電流の通電を開始して所定の温度（焼結温度）まで昇温して、焼結温度に達した後、その温度で所定時間保持することにより焼結体を形成するものである。

【0057】

成形パンチの加圧、該成形パンチを介してのパルス電流の印加等は、制御機構（図示せず）によって行うことが一般的である。

【0058】

また、上記装置はチャンバー 4 内に設置し、必要に応じて、該チャンバー 4 内を真空ポンプ 5 によって真空状態とすることも可能である。また、該チャンバー内を前記窒素等のガスで置換して焼結を行うこともできる。

【0059】

また、成形ダイ 1 に窒化アルミニウム粉末を充填するに際し、該粉末と接触する成形ダイの内面および成形パンチ 2 の面にはカーボンシート（フィルムを含む）を敷設することは、窒化アルミニウムと上記面との焼結を防止するために好ましい。

【0060】

【実施例】

以下、本発明の方法を具体的に説明するための実施例を示すが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【0061】

なお、以下の実施例及び比較例における各種の物性の測定は次の方法により行った。

【0062】

1) 切断面におけるポア密度の測定

焼結体の切断面を鏡面加工した後、走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて、1000 倍の倍率で鏡面加工面を観察し、ポア（直径が $1\mu\text{m}$ 以上の空隙）の個数をカウントした。1000 倍の倍率の視野で 500 視野以上の鏡面加工面を観察し、単位面積あたりのポアの個数をポア密度とした。

【0063】

2) 切断面におけるポア面積とポア面積比率

前記、カウントしたポアの直径から各々のポア的面積を算出し、検出されたポアの総面積をポア面積とした。観察した全視野面積（1000 倍の倍率の視野を 500 視野以上観察する）に対するポア面積をポア面積比率とした。

【0064】

3) 窒化アルミニウム焼結体の嵩密度の測定

アルキメデス法により測定し、相対密度を算出した。

【0065】

4) 窒化アルミニウム結晶粒子径

焼結体微構造の写真から、画像解析システム（IP-1000PC、旭化成工業製）を使用して以下の方法により各粒子径を求めた。

【0066】

まず、評価する任意の断面を鏡面に研磨し、窒化アルミニウム結晶粒子の粒成長が起こらない温度である、1600～1650℃で1時間処理した。この処理により、結晶粒界でのエッチング速度が他の部分に比べて大きいいため結晶粒界部分のみがエッチングされて、窒化アルミニウム及び粒界相結晶粒子の一つ一つが識別できる表面を得ることができる。

【0067】

次いで、その表面を、走査型電子顕微鏡（SEM）を用いて観察し、なるべく平均的な組織であって、観察粒子200～300個が一つの視野に入るような倍率で微構造の写真を得て、観察粒子数が1000～2000個になるように複数枚の写真を用意した。微構造の写真では、窒化アルミニウム結晶粒子がグレー～黒色、粒界相結晶粒子が白色で表されるので、これらの粒子の識別は容易に行うことができる。

【0068】

最後に、これらの微構造の写真の画像を、コンピューターによる画像解析システムを使って窒化アルミニウム結晶粒子の1000～2000の個々の粒子の円相当径を求めた。前記微構造の写真における粒界相結晶粒子についても、窒化アルミニウム結晶粒子と同様に、円相当径を求めた。なお、窒化アルミニウム結晶粒子や粒界相結晶粒子はほぼ等軸状であり、粒子径は円相当径であらわすことができる。また、解析の際、解析画像端部で粒子が切れている結晶粒子については評価の対象からはずした。さらに、2つ以上の粒界相結晶粒子が接触している場合、2つの結晶粒子の境界の長さがそれらの粒子の平均粒子径より大きい場合にはそれらの結晶粒子を合わせた粒子を一つの粒子として扱った。

【0069】

5) 表面粗さ測定

評価する焼結体の切断面を鏡面加工した後、表面粗さ形状測定機（東京精密製サーフコム478A）を用いて最大表面粗さ（ R_{max} ）を測定した。測定条件は、カットオフ0.8、トレーシング速度0.06 mm/秒、倍率50,000倍、測定長さ0.25 mmであり、測定点数6点の平均値を求めた。

【0070】

6) 熱伝導率の測定

理学電気（株）製の熱定数測定装置PS-7を使用して、レーザーフラッシュ法により測定した。厚み補正は検量線により行った。

【0071】

7) 曲げ強度の測定

スパンを20 mmとし、試験片の厚みを2 mmに変更した以外は、JIS R1601に従い、クロスヘッド速度0.5 mm/分で3点曲げ試験を行った。試験片の幅は4 mmで、焼結体を6 mm幅に切り出し、両端を1 mm研削加工して所定の幅にした。また、上下面は研削加工した表面とした。

【0072】

実施例1

内容積が2.4 Lのナイロン製ポットに、鉄芯をナイロンで被覆した、直径15 mmのナイロンボール（表面硬度100 kgf/mm²以下、密度3.5 g/cm³）を入れ、次いで、平均粒径が1.3 μ m、比表面積3.39 m²/g、酸素濃度0.8 wt%の窒化アルミニウム粉末を100重量部、次いで、エタノールを溶媒として40重量部を加えて湿式混合した。この時、前記ナイロンボールはポットの内容積の40%（見かけの体積）充填した。混合はポットの回転数70 rpmで3時間行った。さらに得られたスラリーを乾燥して窒化アルミニウム粉末を得た。

【0073】

次に、図1に示す基本構造を有する装置を使用して窒化アルミニウム粉末の焼結を行った。成形ダイ1及び成形パンチ2の構造材料としては、グラファイトを使用し、窒化アルミニウム粉末3の充填に際しては、成形パンチと粉体との癒着を防ぐため、成形パンチの押圧面には、窒化ホウ素粉末を均一に塗布したカーボ

ンシートで被覆した。

【0074】

チャンバー4内は、真空ポンプ5により真空状態（減圧状態）とした。また、制御部（図示せず）を設け、成形ダイに設置された温度センサー（図示せず）により検出される粉体温度が予め設定された温度パターンに一致するように焼結用電源の出力を制御した。また、加圧駆動機構や真空ポンプの駆動も制御部により制御した。

【0075】

加圧駆動機構の作動により成形パンチで上下方向から粉体を加圧しつつ、成形パンチを通じてパルス電流を通電し焼結温度まで昇温して、焼結温度に達した後、その温度で所定時間保持することにより焼結体を形成した。

【0076】

上記印加した電流の大部分は、上部パンチ電極→上部パンチ→成形ダイ→下部パンチ→下部パンチ電極の順に流れてジュール熱を発生し、粉末を外側から加熱するのに使われ、残りの電流が粉体を流れて粉末粒子間隙に火花放電が発生し、火花放電によって発生する放電プラズマの高エネルギーが熱拡散・電界拡散などへ効果的に利用され、粉末粒子は強固に結合されるものと推定される。

【0077】

上記成形パンチ2にて上下からプレス圧力 0.4 t f / cm^2 で加圧し、パルス電圧（パルス条件はON:OFF=12:2）を印加して成形ダイ、成形パンチ面を加熱し、真空中で昇温速度 100°C / 分 、焼結温度 1500°C 、保持時間5分で焼結し、相対密度95%以上の直径30mmで厚みが3mmの焼結体を得た。

【0078】

窒化アルミニウム焼結体の製造条件を表1に、得られた窒化アルミニウム焼結体の特性を表2にそれぞれ示した。

【0079】

実施例2

焼結温度を 1600°C とすること以外は、実施例1と同様の操作を行った。

【0080】

窒化アルミニウム焼結体の製造条件を表1に、得られた窒化アルミニウム焼結体の特性を表2にそれぞれ示した。

【0081】

実施例3

焼結温度を1800℃とすること以外は、実施例1と同様の操作を行った。

【0082】

窒化アルミニウム焼結体の製造条件を表1に、得られた窒化アルミニウム焼結体の特性を表2にそれぞれ示した。

【0083】

実施例4

プレス圧力を0.3 t f / c m²とすること以外は、実施例1と同様の操作を行った。

【0084】

窒化アルミニウム焼結体の製造条件を表1に、得られた窒化アルミニウム焼結体の特性を表2にそれぞれ示した。

【0085】

実施例5

焼結温度を0.6 t f / c m²とすること以外は、実施例1と同様の操作を行った。

【0086】

窒化アルミニウム焼結体の製造条件を表1に、得られた窒化アルミニウム焼結体の特性を表2にそれぞれ示した。

【0087】

実施例6

昇温速度を30℃/分とすること以外は、実施例1と同様の操作を行った。

【0088】

窒化アルミニウム焼結体の製造条件を表1に、得られた窒化アルミニウム焼結体の特性を表2にそれぞれ示した。

【0089】

実施例 7

昇温速度を $150^{\circ}\text{C}/\text{分}$ とすること以外は、実施例 1 と同様の操作を行った。

【0090】

窒化アルミニウム焼結体の製造条件を表 1 に、得られた窒化アルミニウム焼結体の特性を表 2 にそれぞれ示した。

【0091】

実施例 8

内容積が 2.4 L のナイロン製ポットに、直径 15 mm の鉄芯をナイロンで被覆したボール（表面硬度 $100\text{ kgf}/\text{mm}^2$ 以下、密度 $3.5\text{ g}/\text{cm}^3$ ）を入れ、次いで、平均粒径が $1.3\text{ }\mu\text{m}$ 、比表面積 $3.39\text{ m}^2/\text{g}$ 、酸素濃度 0.8 wt % の窒化アルミニウム粉末を 100 重量部、焼結助剤として純度 99.99 % 以上で比表面積が $12.5\text{ m}^2/\text{g}$ の酸化イットリウム粉末を 5 重量部加えた。次いで、エタノールを溶媒として 40 重量部を加えて湿式混合した。この時、前記ナイロンボールはポットの内容積の 40 %（見かけの体積）充填した。混合はポットの回転数 70 rpm で 3 時間行った。さらに得られたスラリーを乾燥して窒化アルミニウム粉末を得た。充填方法、焼結方法については実施例 1 と同様の操作を行った。

【0092】

窒化アルミニウム焼結体の製造条件を表 1 に、得られた窒化アルミニウム焼結体の特性を表 2 にそれぞれ示した。

【0093】

実施例 9

焼結助剤の添加量を 3 重量部とした以外は、実施例 8 と同様の操作を行って焼結体を得た。

【0094】

窒化アルミニウム焼結体の製造条件を表 1 に、得られた窒化アルミニウム焼結体の特性を表 2 にそれぞれ示した。

【0095】

実施例 10

実施例 8 により得られた窒化アルミニウム焼結体を温度 1750℃、保持時間 2 時間の条件で熱処理を行った。

【0096】

その結果、得られた窒化アルミニウム焼結体は、ポア密度、ポア面積比率は殆ど同じであるが、結晶粒径が増大し、熱伝導率が 155 W/mK と向上した窒化アルミニウム焼結体となった。

【0097】

比較例 1

到達温度（焼結温度）を 1400℃ としたこと以外は、実施例 1 と同様の操作を行った。

【0098】

窒化アルミニウム焼結体の製造条件を表 1 に、得られた窒化アルミニウム焼結体の特性を表 2 にそれぞれ示した。

【0099】

比較例 2

到達温度（焼結温度）を 1200℃ としたこと以外は、実施例 1 と同様の操作を行った。

【0100】

窒化アルミニウム焼結体の製造条件を表 1 に、得られた窒化アルミニウム焼結体の特性を表 2 にそれぞれ示した。

【0101】

比較例 3

内容積が 10 L のナイロン製ポットにナイロン製ボールを入れ、次いで、平均粒子径が 1.5 μm 、比表面積 2.6 m^2/g 、酸素濃度 0.8 wt% の窒化アルミニウム粉末 100 重量部、焼結助剤として比表面積 12.5 m^2/g の酸化イットリウム粉末を 4 重量部、表面活性剤としてヘキサグリセリンモノオレート 0.5 重量部、*n*-ブチルメタクリレート 3 重量部、トルエン 100 重量部を加えて、24 時間ボールミル混合を行い、白色の泥漿を得た。こうして得られた泥

奨をスプレードライヤー法により造粒し、 $\phi 70 \sim \phi 100 \mu\text{m}$ の大きさの窒化アルミニウム顆粒を作製した。

【0102】

この顆粒を用いて、成形圧力 1.0 t/cm^2 でプレス成形し、プレス体を得た。その後、空气中 600°C で5時間脱脂し、次いで、窒化ホウ素製容器中で、窒素雰囲気中 1800°C で5時間焼成し、相対密度95%以上の焼結体を得た。

窒化アルミニウム焼結体の製造条件を表1に、得られた窒化アルミニウム焼結体の特性を表2にそれぞれ示した。

【0103】

比較例4

焼結助剤を添加しないこと以外は、比較例3と同様の操作を行った。

【0104】

窒化アルミニウム焼結体の製造条件を表1に、得られた窒化アルミニウム焼結体の特性を表2にそれぞれ示した。

【0105】

【表1】

表1

	焼結方法	焼結助剤 添加量 (parts)	焼成温度 ($^\circ\text{C}$)	焼成時間 (分)	プレス 圧力 (tf/cm^2)	昇温速度 ($^\circ\text{C/分}$)
実施例1	SPS	0	1500	5	0.4	100
実施例2	SPS	0	1600	5	0.4	100
実施例3	SPS	0	1800	5	0.4	100
実施例4	SPS	0	1600	5	0.3	100
実施例5	SPS	0	1600	5	0.6	100
実施例6	SPS	0	1600	5	0.4	30
実施例7	SPS	0	1600	5	0.4	150
実施例8	SPS	5	1600	5	0.4	100
実施例9	SPS	3	1600	5	0.4	100
比較例1	SPS	0	1400	5	0.4	100
比較例2	SPS	0	1200	5	0.4	100
比較例3	加熱焼結	5	1800	300	—	10
比較例4	加熱焼結	0	1800	300	—	10

【表 2】

表2

	相対 密度 (%)	ポア 密度 (個/mm ²)	ポア面積 比率 × 10 ⁻⁷	結晶粒径 D50 (μm)	粒度分布 (D90-D10) (μm)	表面粗さ (Rmax) (μm)	曲げ強度 (MPa)	熱伝導率 (W/mK)
実施例1	97.0	0.010	0.10	0.73	0.74	0.032	360	51
実施例2	100.0	0.010	0.10	0.75	0.71	0.033	375	57
実施例3	100.0	0.042	0.44	2.00	1.80	0.045	370	68
実施例4	98.0	0.015	0.14	0.71	0.72	0.032	355	55
実施例5	100.0	0.009	0.10	0.98	0.99	0.033	368	61
実施例6	99.8	0.031	0.29	1.50	1.42	0.031	371	69
実施例7	98.0	0.011	0.12	0.70	0.78	0.030	350	55
実施例8	99.3	0.009	0.40	1.02	1.03	0.036	543	110
実施例9	99.5	0.015	0.20	0.99	1.00	0.035	520	130
比較例1	94.1	0.330	106.60	0.70	0.71	0.050	250	45
比較例2	79.9	—	—	—	—	—	200	20
比較例3	99.3	0.100	5.20	2.79	3.50	0.123	391	176
比較例4	99.6	0.960	99.90	5.54	7.82	0.068	336	87

【発明の効果】

以上の説明より理解されるように、本発明の窒化アルミニウム焼結体は、これを構成する結晶粒の粒径が小さく、しかも、その内部に存在する1 μm以上のポアが極めて少ないため、鏡面加工して得られる鏡面の平滑性が優れている。そのため、本発明の窒化アルミニウム焼結体は、基板材料として使用した場合の高繊細の回路パターンの形成において極めて有利であり、その工業的価値は極めて高いものである。

【0106】

また、本発明の窒化アルミニウム焼結体の製造方法は、窒化アルミニウム粉末を放電プラズマ焼結する製造方法であって、CIPなどの圧粉体製造、或いは、粉体超微細化工程などの前工程を特に必要とせず、超微細組織で且つ焼結体の結晶粒度部分布がシャープであり、ポア密度の低い窒化アルミニウム焼結体を得ることが可能である。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の製造方法に使用する装置の基本的構造を示す概略図

【符号の説明】

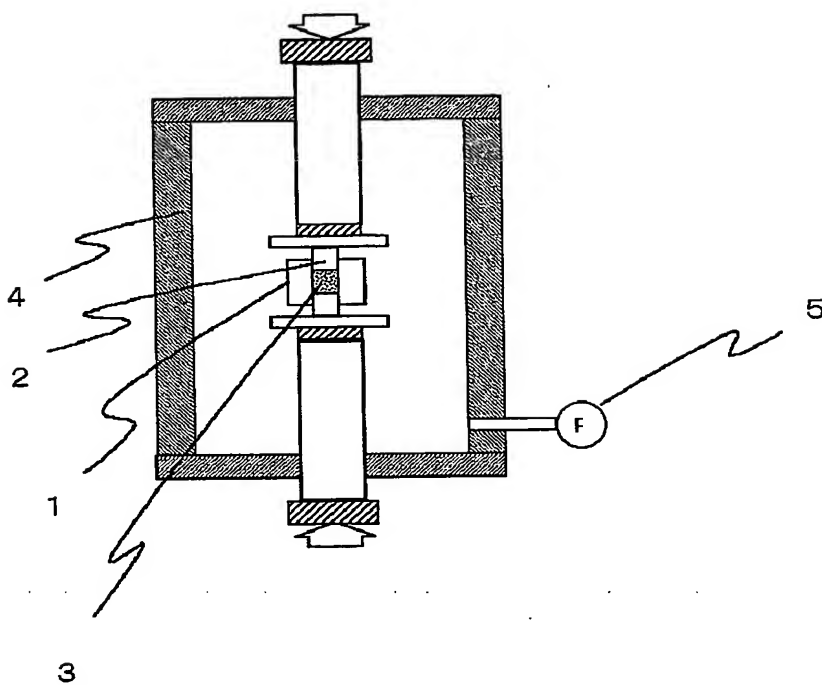
1 成形ダイ

- 2 成形プレス
- 3 窒化アルミニウム粉末
- 4 チャンバー
- 5 真空ポンプ

【書類名】 図面

【図 1】

図 1



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 比較的小さい結晶粒径でありながら、ポア密度が著しく少なく、特に、鏡面加工基板に適した高強度・高熱伝導性窒化アルミニウム焼結体を提供する。

【解決手段】 焼結体の結晶粒径が $0.1 \sim 6 \mu\text{m}$ 、切断面における直径 $1 \mu\text{m}$ 以上の大きさのポア密度が $0.05 \text{ 個}/\text{mm}^2$ 以下、且つ、ポア面積比率が 1×10^{-7} 以下であることを特徴とする窒化アルミニウム焼結体であり、該焼結体は窒化アルミニウム粉末を、到達温度が 1500°C を超え、 1800°C 以下の温度となるように、加圧しながらパルス通電を行うことによって得ることができる。

【選択図】 なし

特願 2002-275604

出願人履歴情報

識別番号

[000003182]

1. 変更年月日

1994年 4月 6日

[変更理由]

名称変更

住 所

山口県徳山市御影町1番1号

氏 名

株式会社トクヤマ

2. 変更年月日

2003年 4月 23日

[変更理由]

住所変更

住 所

山口県周南市御影町1番1号

氏 名

株式会社トクヤマ